日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

19.8.2004 REC'D 10 SEP 2004 WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

·出願年月日 Date of Application:

2003年 8月20日

出 願 番 号 Application Number:

人

特願2003-296276

[ST. 10/C]:

[JP2003-296276]

出 Marabianatian

昭和電工株式会社

Applicant(s):

313

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 6月 4日

今井康



特許願 【書類名】 SDP4725 【整理番号】 平成15年 8月20日 【提出日】 特許庁長官 今井 康夫 殿 【あて先】 H01G 9/00 【国際特許分類】 【発明者】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研 【住所又は居所】 究開発センター内 内藤 一美 【氏名】 【特許出願人】 000002004 【識別番号】 東京都港区芝大門一丁目13番9号 【住所又は居所】 昭和電工株式会社 【氏名又は名称】 大橋 光夫 【代表者】 【代理人】 100081086 【識別番号】 東京都中央区日本橋人形町二丁目2番6号 堀口第2ビル7階 【住所又は居所】 大家特許事務所 【弁理士】 大家 邦久 【氏名又は名称】 03 (3669) 7714 【電話番号】 【代理人】 100117732 【識別番号】 東京都中央区日本橋人形町二丁目2番6号 堀口第2ビル7階 【住所又は居所】 大家特許事務所 【弁理士】 小澤 信彦 【氏名又は名称】 03 (3669) 7714 【電話番号】 【代理人】 【識別番号】 100121050 東京都中央区日本橋人形町二丁目2番6号 堀口第2ビル7階 【住所又は居所】 大家特許事務所 【弁理士】 【氏名又は名称】 林 篤史 03 (3669) 7714 【電話番号】 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 043731 21,000円 【納付金額】 【提出物件の目録】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1 【物件名】

図面 1

要約書 1

0213106

【物件名】

【物件名】

【包括委任状番号】

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

コンデンサ素子の陽極部の一部と陰極部の一部を、各々陽極端子と陰極端子に接続し、前記陽極及び陰極各端子の下面または下面と側面の一部または全部を除き外装封口されたチップ状固体電解コンデンサにおいて、陰極端子のコンデンサ素子との接続面がコンデンサ素子の陰極端子接続面側の全面より大きいことを特徴とするチップ状固体電解コンデンサ。

【請求項2】

| 陰極端子の下面部と陽極端子の下面部の大きさが略同一である請求項1記載のチップ状 固体電解コンデンサ。

【請求項3】

コンデンサ素子が弁作用金属または導電性酸化物の焼結体からなる陽極基体の表面に誘 電体酸化皮膜層、半導体層、及び導電体層を順次積層して陰極部を形成してなるものであ る請求項1または2記載のチップ状固体電解コンデンサ。

【請求項4】

陽極部が、陽極基体の末端からなる請求項1記載のチップ状固体電解コンデンサ。

【請求項5】

陽極部が焼結体に接続された金属線または金属箔からなる請求項1記載のチップ状固体 電解コンデンサ。

【請求項6】

金属線が、タンタル、ニオブ、アルミニウム、チタン、これら金属を主成分とする合金 及びこれら金属または前記合金の一部を酸化及び/または窒化させたものから選択される 請求項5記載のチップ状固体電解コンデンサ。

【請求項7】

陰陽極両端子の材質が、鉄、銅、アルミニウム、及びこれら金属を主成分とする合金、から選択される請求項1記載のチップ状固体電解コンデンサ。

【請求項8】

陰陽極両端子の一部または全部に半田、錫及びチタンから選択されるメッキが施されている請求項1記載のチップ状固体電解コンデンサ。

【請求項9】

陰陽極両端子の材質が異なる請求項7または8記載のチップ状固体電解コンデンサ。

【請求項10】

弁作用金属もしくは導電性酸化物が、タンタル、アルミニウム、ニオブ、チタン、これら弁作用金属を主成分とする合金または酸化ニオブであるか、または前記弁作用金属、合金及び導電性酸化物から選択される2種以上の混合物である請求項3記載のチップ状固体電解コンデンサ。

【請求項11】

前記弁作用金属、合金及び導電性化合物が、それらの一部が炭化、燐化、ホウ素化、窒化、硫化から選ばれる少なくとも1種の処理がされたものである請求項10記載のチップ 状固体電解コンデンサ。

【請求項12】

前記焼結体が、その表面が化学的及び/または電気的にエッチング処理されたものである請求項3記載のチップ状固体電解コンデンサ。

【請求項13】

陽極基体の陽極部と陽極部を除く残部との境界部が絶縁性樹脂により絶縁されている請求項1記載のチップ状固体電解コンデンサ。

【請求項14】

前記誘電体酸化物層が、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、及び Nb_2O_5 から選ばれる少なくとも1つを主成分とするものである請求項3記載のチップ状固体電解コンデンサ。

【請求項15】

半導体層が、有機半導体層及び無機半導体層から選ばれる少なくとも1種である請求項 3記載のチップ状固体電解コンデンサ。

【請求項16】

有機半導体が、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテ トラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導 体、下記一般式(1)または(2)

【化1】

$$\begin{bmatrix}
R^1 & R^2 \\
X & X
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
R^1 & R^2 \\
X & X
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
R^3 & R^4 & R^5
\end{bmatrix}$$
(1)

(式 (1) 及び (2) において, $R^1 \sim R^4$ は水素原子、炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基または 炭素数1~6のアルコキシ基を表わし、これらは互いに同一であっても相違してもよく、 Xは酸素、イオウまたは窒素原子を表わし、R⁵はXが窒素原子のときのみ存在して水素 原子または炭素数 $1\sim6$ のアルキル基を表わし、 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 は、互いに結合し て環状になっていてもよい。)

で示される繰り返し単位を含む高分子にドーパントをドープした導電性高分子を主成分と した有機半導体から選択される少なくとも1種である請求項15記載のチップ状固体電解 コンデンサ。

【請求項17】

一般式 (1) で示される繰り返し単位を含む導電性高分子が、下記一般式 (3) 【化2】

(式中、R⁶及びR⁷は、各々独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖状もしくは分岐状 の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して 、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5~7員環の飽和炭化水素の環状構造を形 成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有 するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。)

で示される構造単位を繰り返し単位として含む導電性高分子である請求項16記載のチッ プ状固体電解コンデンサ。

【請求項18】

導電性高分子が、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド 、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換 誘導体や共重合体から選択される請求項17記載のチップ状固体電解コンデンサ。

【請求項19】

[0008]

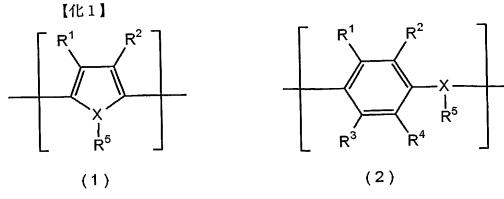
本発明者等は、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、端子の形状を改良することによって本課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009]

すなわち、本発明は、以下のチップ状固体電解コンデンサ及びそのチップ状固体電解コンデンサを使用した電子機器に関する。

[0010]

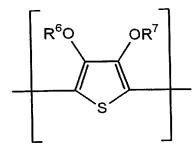
- 1. コンデンサ素子の陽極部の一部と陰極部の一部を、各々陽極端子と陰極端子に接続し、前記陽極及び陰極各端子の下面または下面と側面の一部または全部を除き外装封口されたチップ状固体電解コンデンサにおいて、陰極端子のコンデンサ素子との接続面がコンデンサ素子の陰極端子接続面側の全面より大きいことを特徴とするチップ状固体電解コンデンサ。
- 2. 陰極端子の下面部と陽極端子の下面部の大きさが略同一である前記1記載のチップ状固体電解コンデンサ。
- 3. コンデンサ素子が弁作用金属または導電性酸化物の焼結体からなる陽極基体の表面に 誘電体酸化皮膜層、半導体層、及び導電体層を順次積層して陰極部を形成してなるもので ある前記1または2記載のチップ状固体電解コンデンサ。
- 4. 陽極部が、陽極基体の末端からなる前記1記載のチップ状固体電解コンデンサ。
- 5. 陽極部が焼結体に接続された金属線または金属箔からなる前記1記載のチップ状固体 電解コンデンサ。
- 6. 金属線が、タンタル、ニオブ、アルミニウム、チタン、これら金属を主成分とする合金及びこれら金属または前記合金の一部を酸化及び/または窒化させたものから選択される前記5記載のチップ状固体電解コンデンサ。
- 7. 陰陽極両端子の材質が、鉄、銅、アルミニウム、及びこれら金属を主成分とする合金 、から選択される前記 1 記載のチップ状固体電解コンデンサ。
- 8. 陰陽極両端子の一部または全部に半田、錫及びチタンから選択されるメッキが施されている前記1記載のチップ状固体電解コンデンサ。
- 9. 陰陽極両端子の材質が異なる前記7または8記載のチップ状固体電解コンデンサ。
- 10. 弁作用金属もしくは導電性酸化物が、タンタル、アルミニウム、ニオブ、チタン、これら弁作用金属を主成分とする合金または酸化ニオブであるか、または前記弁作用金属、合金及び導電性酸化物から選択される2種以上の混合物である前記3記載のチップ状固体電解コンデンサ。
- 11. 前記弁作用金属、合金及び導電性化合物が、それらの一部が炭化、燐化、ホウ素化、窒化、硫化から選ばれる少なくとも1種の処理がされたものである前記10記載のチップ状固体電解コンデンサ。
- 12. 前記焼結体が、その表面が化学的及び/または電気的にエッチング処理されたものである前記3記載のチップ状固体電解コンデンサ。
- 13. 陽極基体の陽極部と陽極部を除く残部との境界部が絶縁性樹脂により絶縁されている前記1記載のチップ状固体電解コンデンサ。
- 14. 前記誘電体酸化物層が、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、及び Nb_2O_5 から選ばれる少なくとも1つを主成分とするものである前記3記載のチップ状固体電解コンデンサ。
- 15. 半導体層が、有機半導体層及び無機半導体層から選ばれる少なくとも1種である前記3記載のチップ状固体電解コンデンサ。
- 16. 有機半導体が、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式(1)または(2)



(式(1)及び(2)において、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基または炭素数 $1 \sim 6$ のアルコキシ基を表わし、これらは互いに同一であっても相違してもよく、Xは酸素、イオウまたは窒素原子を表わし、 R^5 は X が窒素原子のときのみ存在して水素原子または炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基を表わし、 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 は、互いに結合して環状になっていてもよい。)

で示される繰り返し単位を含む高分子にドーパントをドープした導電性高分子を主成分と した有機半導体から選択される少なくとも1種である前記15記載のチップ状固体電解コ ンデンサ。

17. 一般式 (1) で示される繰り返し単位を含む導電性高分子が、下記一般式 (3) 【化2】

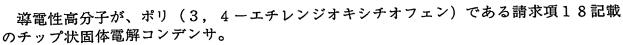


(3)

(式中、 R^6 及び R^7 は、各々独立して水素原子、炭素数 1 乃至 6 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも 1 つ以上の $5\sim7$ 員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。)

で示される構造単位を繰り返し単位として含む導電性高分子である前記16記載のチップ 状固体電解コンデンサ。

- 18. 導電性高分子が、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換誘導体や共重合体から選択される前記17記載のチップ状固体電解コンデンサ。
- 19. 導電性高分子が、ポリ(3, 4ーエチレンジオキシチオフェン)である前記18記載のチップ状固体電解コンデンサ。
- 20.無機半導体が、二酸化モリプデン、二酸化タングステン、二酸化鉛、及び二酸化マンガンから選ばれる少なくとも1種の化合物である前記15記載のチップ状固体電解コンデンサ。
- 2 1. 半導体の電導度が $10^{-2} \sim 10^3 \, \mathrm{S/cm}$ の範囲である前記 3 記載のチップ状固体電解コンデンサ。
- 22. コンデンサ素子の陽極部の一部と陰極部の一部を、各々陽極端子と陰極端子に接続し、前記陽極及び陰極各端子の下面または下面と側面の一部または全部を除き外装封口さ



【請求項20】

無機半導体が、二酸化モリブデン、二酸化タングステン、二酸化鉛、及び二酸化マンガンから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項15記載のチップ状固体電解コンデンサ。

【請求項21】

半導体の電導度が 10^{-2} ~ 10^3 S / c mの範囲である請求項3 記載のチップ状固体電解コンデンサ。

【請求項22】

コンデンサ素子の陽極部の一部と陰極部の一部を、各々陽極端子と陰極端子に接続し、前記陽極及び陰極各端子の下面または下面と側面の一部または全部を除き外装封口されたチップ状固体電解コンデンサにおいて、陰極端子のコンデンサ素子との接続面がコンデンサ素子の陰極端子接続面側の全面より大きいチップ状固体電解コンデンサの製造方法であって、陰陽極両端子の一部となる下面部を有するリードフレーム対を使用し、前記陰極端子に対応するリードフレーム上に前記コンデンサ素子の陰極端子接続面より面積の大きい陰陽端子を構成する金属材料を張り合わせることを特徴とするチップ状固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項23】

コンデンサ素子の陽極部の一部と陰極部の一部を、各々陽極端子と陰極端子に接続し、前記陽極及び陰極各端子の下面または下面と側面の一部または全部を除き外装封口されたチップ状固体電解コンデンサにおいて、陰極端子のコンデンサ素子との接続面がコンデンサ素子の陰極端子接続面側の全面より大きく、外装封口されていない陰極端子の下面部と陽極端子の下面部の大きさが略同一であるチップ状固体電解コンデンサの製造方法であって、陰陽極両端子の一部となる略同一の下面部を有するリードフレーム対を使用し、前記陰極端子に対応するリードフレーム上に前記コンデンサ素子の陰極端子接続面より面積の大きい陰陽端子を構成する金属材料を張り合わせ、前記陽極端子に対応するリードフレーム上にコンデンサ素子の陽極部に接合する陽極端子を構成する金属材料を張り合わせることを特徴とするチップ状固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項24】

前記請求項1乃至22記載のチップ状固体電解コンデンサを使用した電子回路。

【請求項25】

前記請求項1乃至22記載のチップ状固体電解コンデンサを使用した電子機器。

【書類名】明細書

【発明の名称】チップ状固体電解コンデンサ

【技術分野】

[0001]

本発明は、単位体積あたりの容量が大きく等価直列抵抗(ESR)が低い良好な特性を 有するチップ状固体電解コンデンサに関する。

【背景技術】

[0002]

パソコン等に使用される中央演算処理装置(CPU)周りのコンデンサは、電圧変動を抑え、高リップル(ripple)通過時の発熱を低くするために、高容量かつ低ESRであることが求められている。そのようなコンデンサとして、チップ状アルミ固体電解コンデンサや、チップ状タンタル固体電解コンデンサがある。

[0003]

チップ状固体電解コンデンサは、表面層に微細な細孔を有する弁作用金属箔もしくは内部に微小な細孔を有する焼結体よりなる陽極基体または前記焼結体と金属線の接続物よりなる陽極基体の一端の陽極部を除く表面に、誘電体酸化皮膜層、半導体層及び導電体層を順次積層して陰極部を形成した固体電解コンデンサ素子の陽極部の一部と陰極部の一部を、各々陽極端子と陰極端子に接続し前記陰陽極両端子の一部を残して外装封口して作製されている。

[0004]

昨今、このような固体電解コンデンサの容量を上げESR値をさらに小さくする手法として、前記陰陽極両端子をチップ状固体電解コンデンサの下面に配置し陰陽極両端子の下面のみを残して外装封口にコンデンサが知られている。陰陽極両端子を外装封口体の下面に配置することにより、外装封口体いっぱいに陽極基体を設けて容量を拡大し、さらに陰陽極両端子とコンデンサ素子の陽極部ならびに陰極部の距離を最短にすることにより低ESR化が達成されると期待されている。

[0005]

例えば、従来のチップ状固体電解コンデンサの一例の構造は図3の模式図(斜視図)に示すように、表面に誘電体酸化皮膜層を形成した弁作用金属からなる焼結体に半導体層及び導電体層を順次積層して陰極部(3)を設けた固体電解コンデンサ素子(1)の陰極部の一部を陰極端子(4)に載置し、焼結体に接続された陽極リード(2)(陽極部)の一部を陽極端子(5)に載置して、それぞれ電気的・機械的に接続した後、陰陽極各端子の下面のみを残して外装樹脂で封口して外装(6)を形成したものが知られている(特開2003-68576号公報(特許文献1)(図1では、理解の便宜のため陰陽極両端子は大きさを誇張して描いている)。また、特開平8-148386号公報(特許文献2)には、基板の上下面に設けられた電極面を利用した下面電極が記載されている(特許文献2に記載の方法)。

[0006]

【特許文献1】特開2003-68576号公報

【特許文献2】特開平8-148386号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0007]

前記特許文献1の方法では、コンデンサ素子の陰極層の下面全てが陰極端子と接続していないためESR値を低くできない。また特許文献2に記載の方法では、基板の上下面に渡る導電部材が必要なためにESR値が低くできないばかりでなく基板の厚さが大きくその分だけコンデンサ素子の大きさが小さくなり容量が稼げないという欠点があるため、さらなるESR改良と容量拡大をめざしたチップ状固体電解コンデンサを提案することが求められていた。

【課題を解決するための手段】

れたチップ状固体電解コンデンサにおいて、陰極端子のコンデンサ素子との接続面がコンデンサ素子の陰極端子接続面側の全面より大きいチップ状固体電解コンデンサの製造方法であって、陰陽極両端子の一部となる下面部を有するリードフレーム対を使用し、前記陰極端子に対応するリードフレーム上に前記コンデンサ素子の陰極端子接続面より面積の大きい陰陽端子を構成する金属材料を張り合わせることを特徴とするチップ状固体電解コンデンサの製造方法。

23. コンデンサ素子の陽極部の一部と陰極部の一部を、各々陽極端子と陰極端子に接続し、前記陽極及び陰極各端子の下面または下面と側面の一部または全部を除き外装封口されたチップ状固体電解コンデンサにおいて、陰極端子のコンデンサ素子との接続面がコンデンサ素子の陰極端子接続面側の全面より大きく、外装封口されていない陰極端子の下面部と陽極端子の下面部の大きさが略同一であるチップ状固体電解コンデンサの製造方法であって、陰陽極両端子の一部となる略同一の下面部を有するリードフレーム対を使用し、前記陰極端子に対応するリードフレーム上に前記コンデンサ素子の陰極端子接続面より面積の大きい陰陽端子を構成する金属材料を張り合わせ、前記陽極端子に対応するリードフレーム上にコンデンサ素子の陽極部に接合する陽極端子を構成する金属材料を張り合わせることを特徴とするチップ状固体電解コンデンサの製造方法。

- 24. 前記1乃至22記載のチップ状固体電解コンデンサを使用した電子回路。
- 25. 前記1乃至22記載のチップ状固体電解コンデンサを使用した電子機器。

[0011]

本発明のチップ状固体電解コンデンサの1形態を図面に基づいて説明する。

図1は本発明のチップ状固体電解コンデンサの1例の模式図(斜視図)であり、図2(a)は図1の平面断面図、(b)は側面断面図である(図1~2では陰陽極両端子部分の大きさを誇張して描いている)。本例は、弁作用金属または導電性酸化物よりなり、陽極部リード(2)が接続された陽極基体の表面に誘電体酸化皮膜層、その上に半導体層、さらにその上に導電体層を順次積層して陰極部(3)が形成された固体電解コンデンサ素子(1)の陰極部の一部が陰極端子(4)に載置され、陽極部リード(2)の一部が陽極端子(5)に載置されて、各々電気的・機械的に接合された後に、前記陰陽極両端子の下面及び側面を残して樹脂封口外装(6)した構造を有している。

[0012]

本発明に使用されるコンデンサ素子は、弁作用金属または導電性酸化物の陽極基体を基にして作製される。

[0013]

弁作用金属または導電性酸化物としては、タンタル、アルミニウム、ニオブ、チタン、これら弁作用金属を主成分とする合金または酸化ニオブであるか、または前記弁作用金属、合金及び導電性酸化物から選択された2種以上の混合物が挙げられる。弁作用金属または前記合金または導電性化合物等の一部を、炭化、燐化、ホウ素化、窒化、硫化から選ばれた少なくとも1種の処理を行ってから使用しても良い。

[0014]

本発明で使用する陽極基体は、表面層に微細の細孔を有する弁作用金属の箔や板、前記 弁作用金属または導電性酸化物の粉末を成形した後焼結して焼結体としたものであるが、 焼結体の場合、成形圧力と焼結条件(温度・時間)を適宜選択することにより焼結体の表 面積を変化させることができる。焼結後に焼結体の表面積をさらに増加させるために、焼 結体表面を化学的及び/または電気的にエッチング処理を行っていても良い。

[0015]

本発明では、陽極基体の一部を陽極部として使用する。陽極基体の末端を陽極部として設けておいても良いし、または図1に示すように、陽極基体の一部に金属線(2)または金属箔(図示せず)を接続して陽極部としておいても良い。金属線(または金属箔)の接続は、焼結体作製後に行っても良いし、焼結体作製前の成形時に金属線(または金属箔)の一部を埋設させた後に焼結して接続を取ることもできる。金属線(または金属箔)の種類として、タンタル、ニオブ、アルミニウム、チタン、これら金属を主成分とする合金及

びこれら金属または前記合金の一部を酸化及び/または窒化させたものが挙げられる。金属線の線径は、通常1mm以下であり、金属箔の場合の厚みは通常1mm以下である。陽極部とする部分に後記する半導体層が付着してコンデンサがショートすることを防ぐため半導体層を形成する前に陽極部と残部の陽極基体の境界部に絶縁性樹脂を鉢巻状に付着させて絶縁を計ってもよい。

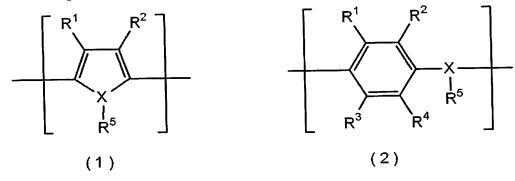
[0016]

本発明の陽極部を除く陽極基体表面に形成させる誘電体酸化皮膜層(陽極部の全部または一部に該誘電体酸化皮膜層があっても良い)としては、 $Ta2O_5$ 、 $Al2O_3$ 、 TiO_2 、 $Nb2O_5$ 等の金属酸化物から選ばれる少なくとも1つを主成分とする誘電体層が挙げられる。該誘電体層は、前記陽極基体を電解液中で化成することによって得ることができる。また、金属酸化物から選ばれた少なくとも1つを主成分とする誘電体層とセラミックコンデンサで使用される誘電体層を混合した誘電体層であってもよい(国際公開公報WO0/75943号)。

[0017]

一方、本発明の誘電体層上に形成される半導体層の代表例として、有機半導体及び無機 半導体から選ばれる少なくとも1種の化合物があげられる。有機半導体の具体例としては 、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成 分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式 (1)または(2)で示される繰り返し単位を含む高分子にドーパントをドープした導電 性高分子を主成分とした有機半導体が挙げられる。

【0018】 【化3】



式 (1) 及び (2) において、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基または炭素数 $1 \sim 6$ のアルコキシ基を表わし、これらは互いに同一であっても相違してもよく、X は酸素、イオウまたは窒素原子を表わし、 R^5 はX が窒素原子のときのみ存在して水素または炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基を表わし、 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 は、互いに結合して環状になっていてもよい。

さらに、本発明においては、前記一般式(1)で表わされる繰り返し単位を含む導電性 高分子は、好ましくは下記一般式(3)で示される構造単位を繰り返し単位として含む導 電性高分子が挙げられる。

[0019]

【化4】

(3) [0020]

式中、 R^6 及び R^7 は、各々独立して水素原子、炭素数 1 乃至 6 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2 つの酸素元素を含む少なくとも 1 つ以上の $5\sim7$ 員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。

[0021]

このような化学構造を含む導電性高分子は、荷電されており、ドーパントがドープされる。ドーパントには公知のドーパントが制限なく使用できる。

式 (1) 乃至 (3) で示される繰り返し単位を含む高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換誘導体や共重合体などが挙げられる。中でもポリピロール、ポリチオフェン及びこれらの置換誘導体(例えばポリ(3、4ーエチレンジオキシチオフェン)等)が好ましい。

[0022]

無機半導体の具体例としては、二酸化モリブデン、二酸化タングステン、二酸化鉛、二酸化マンガン等から選ばれた少なくとも1種の化合物が挙げられる。

上記有機半導体及び無機半導体として、電導度 $10^{-2} \sim 10^3$ S / c mの範囲のものを使用すると、作製したコンデンサのESR値が小さくなり好ましい。

[0023]

上記半導体層を形成する方法として、電解重合で行う方法(特開昭60-37114号公報)、酸化剤処理した陽極基体を電解重合する方法(特許2054506号公報)、化学的析出させる方法(特許2044334号公報)等従来公知の方法を採用することができる。

[0024]

本発明では、前述した方法等で形成された半導体層の上に導電体層が設けられる。導電体層としては、例えば、導電ペーストの固化、メッキ、金属蒸着、耐熱性の導電樹脂フィルムの付着等により形成することができる。

[0025]

導電ペーストとしては、銀ペースト、銅ペースト、アルミペースト、カーボンペースト、ニッケルペースト等が好ましいが、これらは1種を用いても2種以上を用いてもよい。 2種以上を用いる場合、混合してもよく、または別々の層として重ねてもよい。

[0026]

導電ペーストを適用した後、空気中に放置するか、または加熱して固化せしめる。導電ペーストは、樹脂と金属等の導電粉が主成分であるが、場合によっては、樹脂を溶解するための溶媒や樹脂の硬化剤等が加えられているが、溶媒は固化時に飛散する。

[0027]

樹脂としては、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、イミ ド樹脂、フッ素樹脂、エステル樹脂、イミドアミド樹脂、アミド樹脂、スチレン樹脂等の 公知の各種樹脂が使用される。導電粉としては、銀、銅、アルミニウム、金、カーボン、ニッケル及びこれら金属を主成分とする合金の粉、これら金属が表層にあるコート粉やこれらの混合物粉の少なくとも1種が使用される。導電粉は、通常40~97質量%含まれている。40%以下であると作製した導電ペーストの導電性が小さく、また97%を超えると、導電ペーストの接着性が不良になるために好ましくない。導電ペーストに前述した半導体層を形成する導電性高分子や金属酸化物の粉を混合して使用しても良い。

[0028]

メッキとしては、ニッケルメッキ、銅メッキ、銀メッキ、アルミメッキ等があげられる。また蒸着金属としては、アルミニウム、ニッケル、銅、銀等があげられる。

[0029]

具体的には、例えば半導体層が形成された陽極基体の上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し導電体層が形成される。

[0030]

このようにして陽極基体に導電体層まで積層して陰極部を形成した固体電解コンデンサ素子が作製される。

[0031]

該固体電解コンデンサ素子の陽極部の一部と陰極部の一部を、後記する陽極端子と陰極端子に各々接続した後、前記各端子の下面または下面と側面の一部または全部を残して外装封口してチップ状固体電解コンデンサが製造される。

[0032]

本発明においては、陰極端子の上面(コンデンサ素子と実際に接続する面)の大きさが 固体電解コンデンサ素子の陰極端子接続面以上であり、かつ陰陽極両端子の下面部の大き さが、略同一とすることが好ましい。ここで、固体電解コンデンサ素子の陰極端子接続面 とは、陰極層が形成されているコンデンサ素子の面のうち、陰極端子に接続する側の面全 面をいう。陰極端子の上面の大きさを固体電解コンデンサ素子の陰極端子接続面より大き くすることにより、作製した固体電解コンデンサのESR値を最小値にすることが可能に なる。また、本発明では、陰極端子の上下面の大きさを変化させるのみで、特許文献2の コンデンサのように高さ方向を制限する余分な材料を使用しないので、前記チップ状固体 電解コンデンサの外装内に入るコンデンサ素子の高さ方向を低くする必要が無く、その結 果コンデンサ容量を最大限に引き出すことが可能になる。

[0033]

上下面の形状が異なる陰極端子は、金属の材料加工で作製することができるが、多数個のチップ状固体電解コンデンサを同時に一度で作製する場合、陰陽極両端子は、通常陰陽極両端子パターンの繰り返しからなるリードフレームによって作製され、外装後所定位置で切断されて希望形状となるので、切断を容易にするために、陰陽極両端子に対応する前記リードフレーム部分のみを厚くするように、例えば、同一厚みの平坦なリードフレームに所定形状金属の張り合わせ加工によって作製することができる。

[0034]

陰陽極両端子の材質としては、例えば鉄、銅、アルミニウムまたはこれら金属を主成分とする合金が使用される。陰陽極両端子の一部または全部に半田、錫、チタン等のメッキが施されていても良い。陰陽極両端子とメッキとの間に、ニッケルや銅等の下地メッキがあっても良い。また、陰陽極両端子の材質に各々別のものを使用することにより、作製したチップ状固体電解コンデンサを音響機器に使用した場合の音質多様化に対応させることもできる。

[0035]

を陽極両端子の下面部の大きさを略同一にしておくことによって、従来のチップ状固体 電解コンデンサの下面部と互換性が生じ、これらのコンデンサが搭載される回路基板のランド形状を変更する必要がなくなる。

[0036]

本発明においては、陰陽極両端子に載置する固体電解コンデンサ素子の個数は、複数個

であってもよいが、その場合の陰極端子の上面の大きさは、複数個のコンデンサ素子の陰 極端子接続面より大きければよい。

[0037]

本発明の固体電解コンデンサ素子の外装は、例えば、樹脂モールド、樹脂ケース、金属性の外装ケースなどの外装により各種用途のコンデンサ製品とすることができる。

[0038]

これらの中でも、小型化と低コスト化が簡単に行えることから、樹脂モールド外装を行ったチップ状固体電解コンデンサが好ましい。

[0039]

樹脂モールド外装に使用される樹脂の種類として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等固体電解コンデンサの封止に使用される公知の樹脂が採用できる。各樹脂とも低応力樹脂を使用すると、封止時におきるコンデンサ素子への封止応力の発生を緩和することができることから好ましい。また、樹脂封口するための製造機としてトランスファーマシンが好んで使用される。

[0040]

このように作製された固体電解コンデンサは、導電体層形成時や外装時の熱的及び/または物理的な誘電体層の劣化を修復するために、エージング処理を行っても良い。

[0041]

エージングの方法は、固体電解コンデンサに所定の電圧(通常、定格電圧の2倍以内)を印加することによって行われる。エージング時間や温度は、コンデンサの種類、容量、定格電圧によって最適値が変化するので予め実験によって決定されるが、通常、時間は、数分から数日、温度は電圧印加冶具の熱劣化を考慮して300℃以下で行われる。エージングの雰囲気は、空気中でも良いし、Ar、N、He等のガス中でも良い。また、減圧、常圧、加圧下のいずれの条件で行っても良いが、水蒸気を供給しながら前記エージングを行うと誘電体層の安定化が進む場合がある。水蒸気の供給方法としては、例えば、エージングの炉中に置いた水溜めから熱により水蒸気を供給する方法が挙げられる。

[0042]

電圧印加方法として、直流、任意の波形を有する交流、直流に重畳した交流やパルス電流等の任意の電流を流すように設計することができる。

エージングの途中に一端電圧印加を止め、再度電圧印加を行うことも可能である。

[0043]

本発明で製造されたチップ状固体電解コンデンサは、例えば、中央演算回路や電源回路等の高容量で低ESRのコンデンサを必要とする回路に好ましく用いることができる。これらの回路は、パソコン、サーバー、カメラ、ゲーム機、DVD、AV機器、携帯電話等の各種デジタル機器や、各種電源等の電子機器に利用可能である。本発明で製造されるチップ状固体電解コンデンサは、高容量であり、またESR性能が良いことから、これを用いることにより信頼性の高い電子回路及び電子機器を得ることができる。

【発明の効果】

[0044]

本発明は、陰極端子のコンデンサ素子との接続面がコンデンサ素子の陰極端子接続面側の全面より大きく、陰陽極両端子の下面部の大きさが略同一であって、前記陰陽極両端子の下面または下面と側面の一部を残して外装封口したチップ状固体電解コンデンサを提供したものであり、本発明によれば、容量が大きく、ESRが良好なチップ状固体電解コンデンサを得ることができる。

【実施例】

[0045]

以下、本発明の具体例についてさらに詳細に説明するが、以下の例により本発明は限定されるものではない。

[0046]

実施例1及び比較例1:

CV (容量と化成電圧の積) 13万/gのタンタル粉を使用して、大きさ4.5×0.95×3.0mmの焼結体を作製した(焼結温度1300℃、焼結時間20分、焼結体密度6.3g/сm³、Taリード線0.24mm∮、焼結体の4.5mm寸法の長手方向と平行にTaリード線の一部が埋設されていて焼結体から突き出たリード線部が陽極部となる)。陽極となる焼結体を1%燐酸水溶液中にリード線の一部を除いて浸漬し、陰極のTa板電極との間に9Vを印加し、80℃で8時間化成してTa2O5からなる誘電体酸化皮膜層を形成した。この焼結体のリード線を除いて、20%酢酸鉛水溶液と35%過硫酸アンモニウム水溶液の1:1混合液に浸漬し40℃で1時間放置した後引き上げ水洗後乾燥することと15%酢酸アンモニウム水溶液で洗浄することを35回繰り返して、誘電体酸化皮膜層上に二酸化鉛と酢酸鉛との混合物(二酸化鉛が96%)からなる半導体層を形成した。さらに半導体層上にカーボンペースト、エポキシ樹脂10部と銀粉90部からなる銀ペーストを順次積層して陰極部を形成し固体電解コンデンサ素子を作製した。

[0047]

別途用意した、表面に錫メッキした厚さ 300μ mの銅合金リードフレーム(幅3.4m mの一対の先端部が 32 個存在し、陰極部が載置される先端部に、幅3.4mm、長さ5.4m m、厚さ 100μ mのリードフレームと同材質の金属片が先端部に幅を揃えて先端より頭が4.0mm出るように溶接され、また陽極部が載置される先端部に、幅3.4mm、長さ1.4mm、厚さ 1.4mm、厚さ 1.4mm、厚さ 1.4mm、厚さ 1.4mm、厚さ 1.4mm、厚さ 1.4mm で 1.4mm で

[0048]

同実施例でコンデンサ素子の陰極部が載置されるリードフレームの先端部に幅3.4mm、長さ1.4mm、厚さ1.00 μ mのリードフレームと同材質の金属片を先端部に幅と頭を揃えて(この場合、両先端部には同一平面に投影して4.5mmの隙間がある。)溶接した以外は実施例1と同様にしてチップ状固体電解コンデンサを作製した(比較例1)。

[0049]

実施例2及び比較例2:

CV22万/gの一部窒化したニオブ粉(窒素量10,000ppm、表面は自然酸化されて いて全酸素量は91,000ppm)を0.048g使用して、大きさ4.5×0.94×3.0mmの焼結体 を多数個作製した(焼結温度1280℃、焼結時間30分、焼結体密度3.8g/cc、Nbリ ード線0.24mm ø)。該焼結体を0.1%燐酸水溶液中にリード線の一部を除いて浸漬し、 負極のTa板電極との間に20Vを印加し、80℃で5時間化成し、Nb2〇5を主成分と する誘電体層を形成した。この焼結体を3%エチレンジオキシチオフェンアルコール溶液 と1.5%過硫酸アンモンが溶解した13%アントラキノンスルホン酸水溶液とに交互に浸 漬することを7回繰り返すことにより誘電体層上にエチレンジオキシポリマーを主成分と する複数の微小接触物を付着させ誘電体層に電気的な微小欠陥部分を複数個作製した。走 査型電子顕微鏡(SEM)観察によると該微小接触物は、誘電体層のおおよそ18%を点 状に覆っていた。ついで該焼結体をエチレンジオキシチオフェン(モノマーが飽和濃度以 下となる水溶液として使用)とアントラキノンスルホン酸が溶解した水と20%エチレン グリコール電解液に漬け、焼結体のリード線を陽極にし、電解液中に配置した負極のタン タル電極との間に室温で30μΑの直流電流を45分印加し、半導体層を形成するための 通電を行った。引き上げ洗浄乾燥した後、0.1%酢酸水溶液中で誘電体層の微小な部分の LCの欠陥を修復するための再化成(80℃、30分、14V)を行った。前記通電と再 化成を15回繰り返した後水洗浄乾燥し、陰極である半導体層を形成した。さらにカーボンペースト、アクリル系樹脂90部と銀粉10部の銀ペーストを順次積層して陰極層を形成し固体電解コンデンサ素子を作製した。その後実施例1及び比較例1と同様にしてチップ状固体電解コンデンサ(実施例2及び比較例2のコンデンサ)を作製した。

[0050]

以上で作製した各チップ状固体電解コンデンサ各々100個について容量、ESR値、 及びLC値を以下の方法により測定した。測定結果(平均値)を表1に示す。

コンデンサの容量:ヒューレットパッカード社製LCR測定器を用い、室温、120Hzで容量を測定した。

ESR値:コンデンサの等価直列抵抗を100kHZで測定した。

LC値:室温において、所定の直流電圧(実施例1及び比較例1は2.5V値、実施例2と 比較例2は4V値)を作製したコンデンサの端子間に30秒間印加し続けた後に測定した

【0051】 【表1】

表 1

		容量 (μF)	ESR (mΩ)	L C (μ A)
実施例	1	966	6	18
	2	433	1 1	2 7
比較例	1	961	9	1 6
	2	425	1 6	2 9

[0052]

実施例1と比較例1、実施例2と比較例2を比べることにより、陰極端子のコンデンサ素子との接続面がコンデンサ素子の陰極端子接続面側の全面より大きいと、ESR値が良好になることがわかる。

【図面の簡単な説明】

[0053]

【図1】陽極リード(陽極部)を有する固体電解コンデンサ素子の陽極部の一部と陰極部の一部を陰陽極両端子に載置した状態を示す本発明のチップ状固体電解コンデンサの斜視図である。

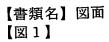
【図2】図1の固体電解コンデンサの平面断面図(a)と側面断面図(b)である。 【図3】従来例のチップ状固体電解コンデンサの斜視図である。

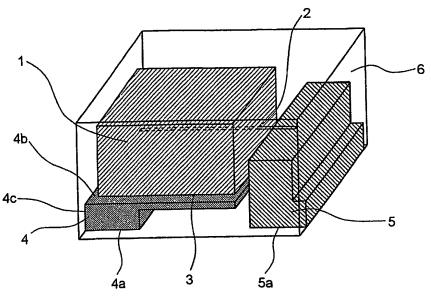
【符号の説明】

[0054]

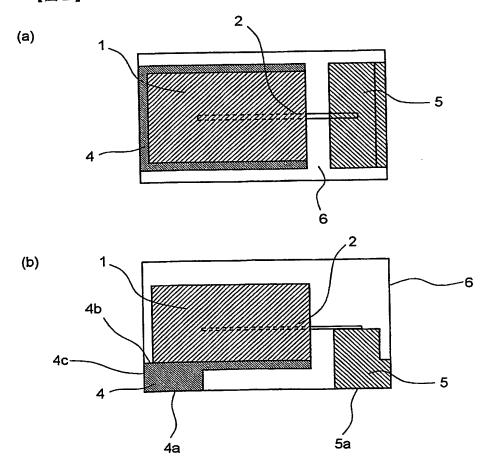
- 1 コンデンサ素子
- 2 陽極部リード
- 3 陰極部
- 4 陰極端子
- 4 a 陰極端子下面
- 4 b 陰極端子上面
- 4 c 陰極端子側面
- 5 陽極端子
- 5 a 陽極端子下面

6 外装

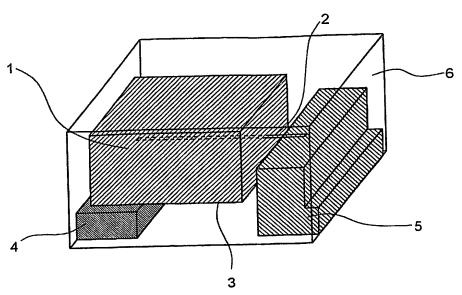


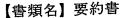


【図2】









【要約】

【課題】高容量で、ESRが良好なチップ状固体電解コンデンサを提供する。

【解決手段】コンデンサ素子の陽極部の一部と陰極部の一部を、各々陽極端子と陰極端子 に接続し、前記陽極及び陰極各端子の下面または下面と側面の一部または全部を除き外装 封口されたチップ状固体電解コンデンサにおいて、陰極端子のコンデンサ素子との接続面 がコンデンサ素子の陰極端子接続面側の全面より大きいことを特徴とするチップ状固体電 解コンデンサ、及びそのチップ状固体電解コンデンサを使用した電子機器。

【選択図】図1

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-296276

受付番号 50301369607

書類名 特許願

担当官 第七担当上席 0096

作成日 平成15年 8月26日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門1丁目13番9号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100081086

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口

第2ビル7階 大家特許事務所

【氏名又は名称】 大家 邦久

【代理人】

【識別番号】 100117732

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口

第二ビル7階 大家特許事務所

【氏名又は名称】 小澤 信彦

【代理人】

【識別番号】 100121050

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口

第2ビル7階 大家特許事務所

【氏名又は名称】 林 篤史

特願2003-296276

出願人履歴情報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月27日

住 所 氏 名

新規登録 東京都港区芝大門1丁目13番9号

昭和電工株式会社